

EPOXY RESIN COMPOSITION

Publication number: JP59129221

Publication date: 1984-07-25

Inventor: MIYOSHI KATSUNORI; OODE TSUTOMU

Applicant: DAINIHON SHIKIZAI KOGYO KK

Classification:

- International: C08G59/00; C08G59/14; C08G59/30; C08G59/40;
C08G59/50; C08G59/56; C09J163/00; C08G59/00;
C09J163/00; (IPC1-7): C08G59/14; C08G59/30;
C08G59/50; C09J3/16

- European:

Application number: JP19830005421 19830117

Priority number(s): JP19830005421 19830117

[Report a data error here](#)

Abstract of JP59129221

PURPOSE:An epoxy resin composition excellent in storage stability, curability, and adhesiveness and capable of retaining excellent flexibility for a prolonged period of time, containing a sulfide-modified epoxy resin, an amine-base latent curing agent, and a urea compound. **CONSTITUTION:**An epoxy resin composition containing a sulfide-modified epoxy resin prepared by a reaction between a thiol group-terminated long-chain aliphatic polysulfide compound and an epoxy resin, an amine-base latent curing agent, and an urea compound of formula I (wherein R1, R2, and R3 are each H, a 1-4C alkyl, or an aromatic hydrocarbon residue, and at least two of R1, R2, and R3 are alkyl groups) or of formula II (wherein X is a bivalent hydrocarbon residue, R4, R5, R6, and R7 are each H or a 1-4C alkyl). The amount of the amine-base latent curing agent used is in the range of 0.3-1.5 equivalent (in terms of active hydrogen), based on the total epoxy groups. The amount of the urea compound used is in the range of an amount 0.1-1.5 times the weight of the amine-base latent curing agent.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—129221

⑬ Int. Cl.³
C 08 G 59/14

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和59年(1984) 7月25日

59/30
59/50

6958—4 J

6958—4 J

発明の数 1

審査請求 未請求

// C 09 J 3/16

6958—4 J

7102—4 J

(全 6 頁)

⑮ エポキシ樹脂組成物

⑯ 発明者 大出努

⑰ 特 願 昭58—5421

茨城県猿島郡三和町大字大和田

⑱ 出 願 昭58(1983) 1月17日

字瀬崎1778番地大日本色材工業

⑲ 発明者 三好勝憲

株式会社三和工場内

茨城県猿島郡三和町大字大和田

⑳ 出 願 人 大日本色材工業株式会社

字瀬崎1778番地大日本色材工業

東京都千代田区神田神保町三丁

株式会社三和工場内

目7番地1

㉑ 代理人 弁理士 長谷川一

外1名

明 細 書

1 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

2 特許請求の範囲

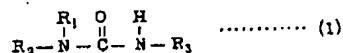
(1) 分子末端にチオール基を有する長鎖脂肪族

ポリサルファイド化合物とエポキシ樹脂とを

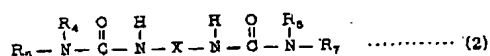
反応させて得られるサルファイド変性エポキ

シ樹脂、アミン系潜在性硬化剤および一般式

(1)



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素原子、炭素数1～4個のアルキル基または、置換または非置換の芳香族炭化水素残基のいずれかを表わすが、 R_1 、 R_2 、 R_3 のうち少なくとも2個はアルキル基である) または一般式(2)



(式中、 X は置換または非置換の芳香環を含

む2価の炭化水素残基を表わし、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 は水素原子または炭素数1～4個のアルキル基である。) で表わされる尿素化合物を含むことを特徴とする一液性のエポキシ樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は一液性のエポキシ樹脂組成物に関し、さらに詳しくは貯蔵安定性、硬化性および同種または異種の材料間の接着性が良好で、長期間にわたって優れた可撓性を保持するエポキシ樹脂組成物に関するものである。

エポキシ樹脂を接着剤として使用する場合、剪断強度が高く、金属に対する接着力が大であるという特徴を有する反面、剥離強度が低いという欠点があるため、航空機、艦材等の分野における主として金属材料間の接着シーリングに用いられる単槽造用接着剤用途には適さない。剥離強度を改善する目的で、種々の可撓性付与剤、可塑剤の添加、可撓性を有するプラスチックないしゴム類の混入、水酸基、カルボン酸基、

イソシアネート基のような反応性に富む官能基を有するプレポリマー類とエポキシ樹脂を反応させて得られる変性エポキシ樹脂を単独または未変性のエポキシに混合して使用する方法等が提唱されている。これらの方法では、十分な可撓性が得られない、あるいは経時変化によつて可撓性が徐々に失われてくるなどの問題があつた。

さらに、分子末端にチオール基を有するポリサルファイド化合物をエポキシ樹脂と反応させて得られるポリサルファイド変性エポキシ樹脂を単独または未変性のエポキシ樹脂に混合して使用する場合には、十分な可撓性が得られ、また長期間可撓性の変化も少なく有効であることが知られている。

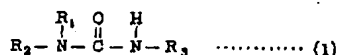
ポリサルファイド変性エポキシ樹脂あるいはこれと未変性エポキシ樹脂との混合物はいわゆる潜在性硬化剤を配合した一液性接着剤組成物として使用されれば作業性の点で非常に好ましいことである。一液性組成物は長期間の貯蔵が

可能であり、必要に応じて接着剤として使用されるが、接着に際し非常に高い硬化温度および長い硬化時間を必要とする欠点がある。この欠点を解消するためには硬化促進剤が使用されるが、硬化剤と促進剤の組合せかたしだいでは組成物の貯蔵安定性が著しく低下するという問題がある。しかも、使用する硬化剤と促進剤の種類によつては、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂が有する優れた特徴を十分に発揮できない場合が多分にある。それゆゑ、貯蔵安定性に悪影響を与えず、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂が有する特徴を活かすような硬化剤と促進剤の組合せを見い出すことは極めて難しく、かつ重要なことである。

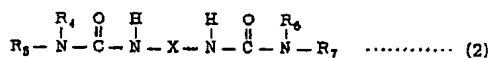
本発明者らはこの点に鑑みて鋭意研究した結果、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂に硬化剤としてアミン系潜在性硬化剤を、硬化促進剤として特定の尿素化合物を配合した組成物が硬化性はもちろん、貯蔵安定性も良好で、かつ接着剤として優れた特性、特に剝離特性を有する

ことを見出し本発明に至つたものである。

すなわち、本発明の目的とするところは、分子末端にチオール基を有する長鎖脂肪族ポリサルファイド化合物とエポキシ樹脂とを反応させて得られるサルファイド変性エポキシ樹脂、アミン系潜在性硬化剤および一般式(1)



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素原子、炭素数1~4個のアルキル基または、置換または非置換の芳香族炭化水素残基のいずれかを表わすが、 R_1 、 R_2 、 R_3 のうち少なくとも2個はアルキル基である) または一般式(2)



(式中、 X は置換または非置換の芳香環を含む2価の炭化水素残基を表わし、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 は水素原子または炭素数1~4個のアルキル基である)で表わされる尿素化合物を含有することを特徴とする一液性のエポキシ樹脂組成物で

ある。

本発明に用いられる、必須成分の一つであるポリサルファイド変性エポキシ樹脂の原料である分子末端にチオール基を有するポリサルファイド化合物としては、

- (1) ホルムアルデヒド-ジクロルメチラール、ホルムアルデヒド- β -ジクロルジエチルアセタール、ホルムアルデヒド-クロルメチル- β -クロルエチルアセタール、アセトアルデヒド-ジクロルメチラール、アセトアルデヒド- β -ジクロルジエチルアセタールのような二塩素化アセタール類と四硫化ナトリウムのような多硫化ナトリウム化合物の反応によつて得られるポリサルファイド化合物
- (2) 1,2-ジクロルエタン、1,2-ジクロルプロパン、1,3-ジクロルプロパンのような二塩素化パラフィン類と四硫化ナトリウムのような多硫化ナトリウム化合物の反応によつて得られるポリサルファイド化合物
- (3) 1,1'-ジクロルジメチルエーテル、2,2'-

ジクロルジエチルエーテル、ノークロルメチル-ユークロルエチルエーテルのような二塩素化エーテル類と四硫化ナトリウムのような多硫化ナトリウム化合物の反応によつて得られるポリサルファイド化合物

(4) ブタジエン、イソブレンのようなジオレフィン類とエチレンジチオグリコール、プロピレンジチオグリコールのようなジメルカプタン化合物の反応によつて得られるポリサルファイド化合物

(5) ジメルカプタン化合物の酸化によつて得られるポリサルファイド化合物

(6) このようにして得られるポリサルファイド化合物の混合物あるいは共反応によつて得られるポリサルファイド化合物

などであつて、分子末端にチオール基を有し、分子量が300~20,000好ましくは400~10,000の範囲のものが挙げられる。

ポリサルファイド変性エポキシ樹脂のもう一方の原料であるエポキシ樹脂は一分子あたり2

個以上のエポキシ基を有するポリエポキシドであり、例えば、ビスフェノールAやビスフェノールFなどのビスフェノール類とエピクロルヒドリンから得られるエポキシ樹脂、水添ビスフェノールAなどの水添ビスフェノール類とエピクロルヒドリンから得られるエポキシ樹脂などが好ましい例として挙げられる。その他の有用なポリエポキシドとしては、(1)ノボラック樹脂やそれと類似のポリフェノール類のポリグリシジルエーテル、(2)エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコールのポリグリシジルエーテル、(3)フタル酸や水添フタル酸のようなジカルボン酸のグリシジルエステル、(4)グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレートのようなエポキシ基を有するアクリル類の共重合体、(5)ポリブタジエン等ジオレフィン重合体のエポキシ化物などが挙げられる。

本発明組成物の他の必須成分であるアミン系潜在性硬化剤としては種々のものが知られてお

り、そのいずれもが使用できる。具体的には、例えばノシアノグアニジン(ジシアンジアミド)、1,3-ジフェニルグアニジン、ピートルイルグアニド、グアニルウレア、ベンゾイルジシアンジアミド、フェニルビグアニド、キシレニルビグアニドのようなグアニジン系化合物、シユウ酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、アセライン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、ダイマー酸ジヒドラジド等の多価カルボン酸ポリヒドラジド系化合物が挙げられる。

アミン系潜在性硬化剤の使用量は、本発明組成物中に含まれる全エポキシ基に対し、活性水素当量として0.3~1.5当量好ましくは0.5~1.0当量の範囲である。

本発明組成物のもう一つの必須成分である前記一般式(1)または(2)で表わされる尿素化合物としては、具体的には例えば、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(4-メトキシフェ

ニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(4-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、ジメチル尿素、トリメチル尿素などの一般式(1)に該当する尿素化合物、1,1'-(4-メチル-4'-フェニレン)-ビス(3,3'-ジメチル尿素)、1,1'-(メチレンジ-2,2'-フェニレン)-ビス(3,3'-ジメチル尿素)などの一般式(2)に該当する尿素化合物が挙げられる。

硬化促進剤としての尿素化合物の使用量はアミン系潜在性硬化剤に対し0.1~1.5重量倍、好ましくは0.2~1.0重量倍の範囲である。

本発明組成物は前記3つの必須成分を主要成分としているが、本発明組成物はこれら3成分以外に、ポリサルファイド変性していないエポキシ樹脂、ウレタン変性やシリコン変性など他の手段によつて変性したエポキシ樹脂、反応性稀釈剤および非反応性稀釈剤の名称で知られる種々の有機化合物、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウムアスベスト、酸化チタン、カーボンブラック、ガラスビーズ、ガラス短繊維、金

炭粉等の充填剤または播交剤、導電性カーボンブラック、炭素繊維、金粉、銀粉、ニッケル粉、ステンレス繊維などの導電性充填剤、四三酸化鉛、ポリリン酸アルミなどの防錆顔料、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂あるいは着色用染料、溶剤などを含有してもよい。

本発明組成物はポリサルファイド変性エポキシ樹脂、アミン系潜在性硬化剤、前記一般式(1)または(2)で表わされる尿素化合物および必要に応じてポリサルファイド変性していないエポキシ樹脂、稀釈剤、播交剤、充填剤、顔料等を常法に従つて混合、均練し均一に分散させることにより製造される。

かかる本発明組成物は硬化性が優れているだけでなく貯蔵安定性も良好であるという特徴を有する。さらに、塗着剤として使用した場合には、他のエポキシ樹脂系塗着剤にみられない高い剥離強度を半永久的に示すのみならず、剪断強度、耐熱強度、油面接着性、耐水性、耐薬品性の点において優れた性質を示す。それゆえ、

25℃、8H含有率6.5%)2.5部および触媒として2,4,6-トリメチルアミノメチル)-フェノール0.05部を窒素置換したフラスコ中にて混合し、90℃まで昇温し3時間反応させたところ、粘度1,200 cP/25℃の黄褐色粘稠な生成物を得た。

例2

例1で使用したビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(大日本色材工業製ブリエポ-PB-10)50部、ブチルグリシジルエーテル5部、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(エポキシ当量320、粘度80 cP/25℃、ダウケミカル製D.E.R.-732)5部、チオール基末端ポリサルファイド(平均分子量1000、粘度1,200 cP/25℃、東レチオコール製チオコールLP-3)40部および2,4,6-トリメチルアミノメチル)-フェノール0.05部を窒素置換したフラスコ中にて混合し、80℃で4時間反応

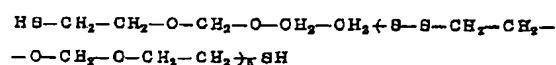
構造材としての強度を要求される分野における金属材料間の接着シーリング剤としてきわめて好適な材料である。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」および「g」は特に断らない限りは重量基準によるものである。

〔サルファイド変性エポキシ樹脂の製造〕

例1

ビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(エポキシ当量185、粘度1,500 cP/25℃、大日本色材工業製ブリエポ-PB-10)7.5部、ホルムアルデヒド-β-ジクロルジエチルアセタールと四硫化ナトリウムから常法に従つて合成したチオール基末端ポリサルファイド



(平均分子量1000、粘度1,100 cP/

させて、粘度1,500 cP/25℃の黄色粘稠な生成物を得た。

例3

例1で使用したビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(大日本色材工業製ブリエポ-PB-10)4.5部、例2で使用したポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(ダウ・ケミカル製D.E.R.-732)、フェニルグリシジルエーテル10部、例2で使用したチオール基末端ポリサルファイド(東レチオコール製チオコールLP-3)40部および2,4,6-トリメチルアミノメチル)-フェノール0.05部を窒素置換したフラスコ中にて混合し、90℃で3時間反応させて、粘度1,500 cP/25℃の黄褐色粘稠な生成物を得た。

〔実施例および比較例〕

前記例1〜3で得られたサルファイド変性エポキシ樹脂および表1に示す種類および

量の硬化剤、硬化促進剤、稀釈剤、充填剤を配合し、三本ロール等の混練機により均一に分散させることによりエポキシ樹脂組成物実施例A～Fおよび比較例G～Kを製造した。

このエポキシ樹脂組成物A～Kを用いて接着試験および貯蔵安定性試験を行なった。接着に際しエポキシ樹脂組成物を120℃で40分間加熱することにより硬化させた。

試験方法は下記の通りである。

(1) シングルラップ引張剪断強度

JIS-K6850に従って測定した。被着体としてはJIS-G3141に規定されている冷間圧延鋼板SPCC-8Bを使用した。

試験雰囲気 23±1℃ 65±5%RH

測定条件 引張荷重速度 5mm/min

(2) T型剝離強度

JIS-K6854に従って測定した。被着体としてはJIS-G3141に規定されているSPCC-8Bを使用した。

試験雰囲気 23±1℃ 65±5%RH

測定条件 引張荷重速度 50mm/min

(3) 油面接着性

JIS-K6830に従って評価した。防錆油としては日本石油製P-1400を使用した。

試験雰囲気 23±1℃、65±5%RH

(4) 耐熱劣化(可撓性経時変化の促進試験)

JIS-G3141に規定されているSPCC-8B鋼板にエポキシ樹脂組成物を200μの厚さで塗布し120℃で40分間硬化した後、更に200℃で1時間熱処理を行い、熱処理前後の折り曲げ密着性試験をJIS-K5400に従って行なった。なお折り曲げ部ナイフで切れ目を入れた上で試験した。

試験雰囲気 23±1℃、65±5%RH

(5) 貯蔵安定性

エポキシ樹脂組成物を50℃で1週間貯蔵した後外観変化と第(1)項の試験を行なった。

表 - 1

		実 施 例						比 較 例				
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
エ ポ キ シ 樹 脂	例1の変性エポキシ	58	38					58				
	例2の "			50								
	例3の "				40	55	35					
	未変性エポキシ(a)		20						58	50	40	
	ウレタン変性エポキシ(b)						20					55
稀 釈 剤	稀 釈 剤 (c)	18	18	15	14			18	18	15	14	
	" (d)	5	5	9	20			5	5	9	20	
	" (e)				10						10	
硬 化 剤	ジシアンジアミド	5	5	5	5	3	3	5	5	5	5	3
促 進 剤	3+4クロロフェニルN,Nジメチル尿素	2	2	2	2	3	3		2	2	2	3
充 填 剤	導電性カーボンブラック(f)	5	5	5	4			5	5	5	4	
	防 錆 顔 料 (g)	7	7	7	3			7	7	7	3	
	アルミニウム粉末					37	37					37
	アスベスト微粉末					2	2					2

表-1の中で

未変性エポキシ(a)は大日本色材工業製
ポリエポキシF B-10(エポキシ当量185、
粘度13,500 cPa/25℃)

ウレタン変性エポキシ(b)は三菱化成工
業製エポサームSR-500R(エポキシ当
量245、粘度34,500 cPa/25℃)

希釈剤(c)はダウケミカル製DBR-732

希釈剤(d)は油化シエルエポキシ製エビ
コート871

希釈剤(e)はフエニルグリシジルエーテ
ル

導電性カーボンブラック(f)はライオン
油脂製ケツチエンブラックBC

防錆顔料(g)は帝國化工製K-ホワイト
である。

試験結果を表-2に示す。これらの結果
から、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂
を使用した実施例組成物に比べると、未変
性エポキシを使用した比較例組成物では剥

離強度、油面密着性、可撓性、貯蔵安定性
が劣り、またウレタン変性エポキシを使用
した比較例組成物においても可撓性が十分
ではなく、経時変化により可撓性の低下が
起ると予想されることがわかる。

また尿素化合物を使用しない比較例組成
物においては硬化性が全く不良であること
がわかる。

表-2

		実 施 例						比 較 例				
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
接着試験	引張剪断強度 kg/cm ²	122	131	102	107	120	150	硬化せずテ ストピース 作成不可能	146	135	120	247
	T型剥離強度 kg/15mm	16	15	17	18	20	17	"	2	3	4	15
油面密着性		○	○	○	○	○	○	×~△	×~△	×~△	△	△~○
耐熱劣化	熱処理前	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	硬化せずテ ストピース 作成不可能	ナイフ目に そつて部分 剥離	ナイフ目に そつて部分 剥離	ナイフ目に そつて部分 剥離	剥離なし
	熱処理後	"	"	"	"	"	"	-	剥離	剥離	剥離	部分剥離
貯蔵安定性	外観変化	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	流動性 やや低下	流動性 やや低下	流動性 やや低下	なし
	引張剪断強度 kg/cm ²	128	130	96	101	123	142	硬化せずテ ストピース 作成不可能	159	136	128	206